

Профессор Н. Юшкевич.

Равновесие $2\text{CO}=\text{CO}_2+\text{C}$.

Введение.

Обратимая реакция $2\text{CO}=\text{CO}_2+\text{C}$ с давних пор играла во многих областях техники чрезвычайно важную роль. Многочисленные исследования, произведенные над этой реакцией, показали, что предел, до которого реакция идет, с той или другой стороны обуславливается положением подвижного равновесия, которое устанавливается между CO , CO_2 и C , причем положение равновесия изменяется с температурой. При высоких температурах равновесие это было изучено достаточно точно и полно Rhead'ом и Wheeler'ом; исследованием этого равновесия при низких температурах [ниже 800°] занимались Boudouard и Mayer с Jakoby, но полученные этими исследователями опытные данные были неполны, недостаточно точны и плохо согласовались между собою. Мне, для продолжения исследований проф. R. Schenck'a и его учеников над различными равновесиями между CO , CO_2 , Fe , FeO , Fe_3O_4 , Fe_3C , требовалось иметь точные данные о равновесии $2\text{CO}=\text{CO}_2+\text{C}$; отсутствие таковых и было главной причиной, побудившей меня принять настоящее исследование.

В гетерогенном равновесии $2\text{CO}=\text{CO}_2+\text{C}$ мы имеем 2 компонента и 2 фазы, следовательно по правилу фаз оно бивариантно, т.е. состав газовой фазы определяется температурой и давлением. Распадение окиси углерода на углекислоту и углерод связано с выделением значительного количества тепла и с уменьшением объема; поэтому по правилу Le Chatelier, с повышением температуры при том-же самом давлении и с понижением давления при той-же самой температуре газовая фаза становится богаче окисью углерода и наоборот. Количественная зависимость состава газовой фазы от давления выражается по закону химического действия масс уравнением изотермы.

$$K_c \cdot C_c = K_c = \frac{C_{\text{CO}}^2}{C_{\text{CO}_2}} = \frac{P x_{\text{CO}}^2}{R \cdot T \cdot (100 - x_{\text{CO}}^2) 100} \dots 1$$

или

$$K_p P_c = K_p = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} = \frac{Px_{\text{CO}}^2}{(100 - X_{\text{CO}}) 100} \dots \dots \dots 1a$$

где K_c — константа равновесий для молекулярных концентраций, и K_p — константа равновесий для парциальных давлений; C_{CO} , C_{CO_2} , C_c обозначают последовательно: молекулярную концентрацию окиси углерода, углекислоты и углерода.

P , P_{CO} , P_{CO_2} , P_c обозначают последовательно: общее давление газа, парциальное давление окиси углерода, углекислоты, углерода.

X_{CO} — процентное содержание окиси углерода в газовой фазе. C_c и P_c включены в константу, так как они для каждой температуры постоянны.

Связь между составом газовой фазы, температурой и давлением выражается уравнением изохоры [Le Chatelier, Van't Hoff], которое для данного случая принимает вид:

$$d \ln \frac{C_{\text{CO}}^2}{C_c C_{\text{CO}_2}} = \frac{Q_T^v dT}{R \cdot T^2} \dots \dots \dots 2$$

или

$$d \ln \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2} P_c} = \frac{Q_T^p dT}{R \cdot T^2} \dots \dots \dots 2a$$

или в интегральной форме:

$$\ln \frac{C_{\text{CO}}^2}{C_{\text{CO}_2} C_c} = \frac{1}{R} \int -\frac{Q_T^v}{T^2} dT + K \dots \dots \dots 3$$

или

$$\ln \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2} P_c} = \frac{1}{R} \int -\frac{Q_T^p}{T^2} dT + K \dots \dots \dots 3a$$

где Q_T^v и Q_T^p — молекулярные теплоты реакции $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ при температуре T при постоянном объеме и постоянном давлении.

Молекулярная теплота реакции не постоянна, она связана с температурой известным уравнением Kirchhoff'a:

$$Q_T^v = Q_0 + (\Sigma v C_{0-T}^m) T \dots \dots \dots 4$$

или

$$Q_T^p = Q_0 + (\Sigma v C_{0-T}^m) T + \Sigma v RT \dots \dots \dots 4a$$

где символ $\Sigma v C_{0-T}^m$ обозначает алгебраическую сумму средних молекулярных теплоемкостей при постоянном объеме всех участников реакции, умноженных на соответствующие молекулярные коэффициенты (коэффициенты правой части формулы с обратным знаком).

Q_0 обозначает молекулярную теплоту реакции при абсолютном нуле.

Для нашей реакции $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ мы имеем,

$$\Sigma_v C_{0-T}^m = 2C_{0-T}^{\text{mco}} - C_{0-T}^{\text{mco}_2} - C_{0-T}^{\text{mc}}$$

$$\text{и } \Sigma_v RT = R.T$$

Для средних молекулярных теплоемкостей окиси углерода, углекислоты и углерода имеются эмпирические выражения вида:

$$\alpha + bT + cT^2 + \dots$$

Внеся эти выражения в уравнение Kirchhoff'a [4 или 4a], мы получим выражение для молекулярной теплоты реакции, которое в свою очередь вставим в уравнение изохоры (3 или 3a) и получим уравнение

$$\ln \frac{Px_{\text{co}}^2}{R.T(100-x_{\text{co}})100} = \frac{1}{R} \int \left(\frac{Q_0}{T^2} + \frac{\Sigma_{va}}{T} + \Sigma_{vb} + (\Sigma_{vc}) T \right) dT + (\ln C_c + K)$$

Полученное неопределенное уравнение связывает между собою температуру, давление и состав газовой фазы. Из этого уравнения видно, что равновесие $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ имеет 2 степени свободы, так как из трех переменных X_{co} , P и T мы можем одновременно придавать произвольные значения только двум.

Обзор литературы.

Обратимая реакция $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ играет в технике чрезвычайно важную роль; она имеет место в доменном, генераторном, топочном и многих других важнейших технических процессах, и поэтому реакция эта с давних пор привлекала внимание исследователей¹⁾. Распадение окиси углерода на углекислоту и углерод было замечено еще Sainte—Claire Deville'м и после его изучалось многими исследователями. Равным образом восстановление углекислоты углем до окиси углерода тоже было давно известно и много раз служило предметом исследований. Окончательно разбраться в этом вопросе помогло учение о химических равновесиях. Исследования, произведенные над равновесием $\text{CO}_2-\text{CO}-\text{C}$, подтвердили, что распадение окиси углерода или восстановление

1) Sainte—Claire Deville, Compt. rend. 59,873; 60,317.

Stammer, Pogg. Ann. 81,136 (1851).

Caron, Compt. rend. 52,1190.

Lowthian, Bell. Journ. of the Chem. Soc. (2) 7,203.

Schlagdenhauffen und Payel, Compt. rend. 128,311.

Berthelot, Compt. rend. 112,394; Ann. Chim. Phys. (6) 24,126.

Grüner, Compt. rend. 73,28; 74,226.

Guntz, Bull. Soc. Chim. 7,275,278 (1892).

углекислоты может идти лишь до тех пор, пока система $\text{CO}_2\text{—CO—C}$ не придет в состояние подвижного равновесия, т. е. пока между окисью углерода и углекислотой не будет достигнуто такое соотношение, вполне определенное для каждой температуры и каждого давления, при котором скорости двух противоположных процессов (распадение CO и восстановление CO_2) не сделаются одинаковыми.

Boudouard²⁾ первый изучал равновесие $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$. Он определил состав газовой фазы при атмосферном давлении при ряде температур.

Равновесие Boudouard получал, как со стороны окиси углерода, так и со стороны углекислоты. Для этого он нагревал то окись углерода в присутствии катализатора, то углекислоту в присутствии угля до установления равновесия.

Катализатором у Boudouard'a служил никкель или кобальт или железо, распределенные в виде тонкого слоя по поверхности: пемзы. Найденные этим исследователем средние составы газовой фазы, находящейся в равновесии с атмосферным углеродом, под атмосферным давлением при различных температурах собраны в левой половине нижеследующей таблицы 1-ой. Эти составы Boudouard вносит в уравнение изохоры и подсчитывает значения интегральной константы для соответствующих температур.

При этом для упрощения уравнения изохоры за Boudouard принимает в нем теплоту реакции Q_t постоянной и равной 42.000 калорий; тогда уравнение принимает следующий весьма простой вид

$$K = \ln \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} + \frac{21\,000}{T} \dots \dots \dots 5a$$

Но у Boudouard'a $P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = 1$ атмосф; поэтому

$$K = \ln \frac{X_{\text{CO}}^2}{(100 - X_{\text{CO}})100} + \frac{21000}{T} \dots \dots \dots 5b$$

где X_{CO} —процентное содержание окиси углерода в газовой фазе. В это приближенное уравнение Boudouard подставляет вместо X_{CO} приведенные в таблице 1-ой найденные им содержания окиси углерода в газовой фазе, соответствующие температурам 650° , 800° , 925° , вычисляет числовые значения интегральной константы для этих трех температур и среднее арифметическое из этих значений подставляет обратно в уравнение 5-ое на место K .

Получает уравнение:

$$\ln \frac{X_{\text{CO}}^2}{(100 - X_{\text{CO}})100} + \frac{21000}{T} - 21,4 = 0.$$

Это уравнение связывает состав газовой фазы с температурой при давлении, равным одной атмосфере.

Составы газовой фазы, вычисленные с помощью этого уравнения для разных температур, собраны в правой половине таблицы 1-ой.

²⁾ Bull. Soc. Chim. 21,463,712; 23,140; 25,228; Ann. Chim Phys. (7) 24,5-85 (1902).

Т а б л и ц а 1-я.

Температура в °С	Наблюдаемый средний состав газовой фазы.		Состав газовой фазы под- считанный по уравнению $\ln \frac{X_{\text{CO}}^2}{X_{\text{CO}_2} \cdot 100} + \frac{21000}{T} - 21,4 = 0$	
	CO	CO ₂	CO	CO ₂
445	0,6	99,4	—	—
450	—	—	2,0	98,0
500	—	—	5,0	95,0
550	10,7	89,3	11,0	89,0
600	—	—	23,0	77,0
650	39,0	61,0	39,0	61,0
700	—	—	58,0	42,0
750	—	—	75,0	24,0
800	93,0	7,0	90,0	10,0
850	—	—	94,0	6,0
900	—	—	96,5	3,5
925	96,0	4,0	97,0	3,0
950	—	—	98,5	1,5
1000	—	—	99,3	0,7
1050	—	—	99,6	0,4

Из этой таблицы видно, что вычисленные составы газовой фазы более—менее удовлетворительно согласуются с наблюдаемыми. Лучшего согласия ожидать не приходится уже потому, что точность данных Boudourd'a вообще не высока в силу многих причин; главные из них: недостаточное число опытов, в которых система приблизилась к своему состоянию равновесия (со стороны CO₂ всего 3—4 опыта), недостаточно постоянная температура, большой вредный объем трубки, отсутствие манометра.

Сам Boudouard считает, что отклонения в температурах в отдельных опытах доходят у него до 25°.

После Boudouard'a над равновесием $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ работали другие исследователи, взявшие на себя задачу изучить означенное равновесие точнее и полнее, чем это сделал Boudouard. Rhead и Wheeler³⁾ опубликовали две работы в этом направлении. В первый раз они изучали равновесие $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ при различных температурах между 850° и 1200° при общем давлении

газа, равном одной атмосфере [почти]. Для получения равновесия они заставляли углекислоту с помощью особого ртутного насоса медленно двигаться через нагретую до определенной температуры фарфоровую трубку, наполненную древесным углем („динамический“ метод). Во второй раз Rhead и Wheeler изучали равновесие при различных температурах между 800° и 1100° под различными давлениями между 0,66 и 3,78 атмосферы. Для получения равновесия они нагревали углекислоту в присутствии древесного угля в кварцевой трубке, запаянной с одного конца и снабженной капилляром с другого („статический“ метод). Экспериментальные данные первой работы Rhead'a и Wheeler'a собраны в левой половине нижеприведенной таблицы 2-ой.

Свои данные Rhead и Wheeler подставляют, подобно Boudouard'у, в приближенное уравнение изохоры и вычисляют для различных температур величину интегральной константы. Полученные цифры показывают, что интегральная константа приближенного уравнения возрастает постепенно с температурой.

Вторая работа Rhead'a и Wheeler'a, как и первая, выполнена весьма тщательно. Многочисленные данные этой работы отличаются большой точностью.

Для каждой из температур, приведенных в таблице 2-ой. R. и W. получили целый ряд равновесий между окисью углерода, углекислотой и древесным углем при различных давлениях [0,66—3,78 атмосферы]. Свои многочисленные данные Rhead и Wheeler вносят в уравнение изохоры и вычисляют величину интегральной константы. На этот раз они уже не принимают теплоту реакции за величину постоянную, но выражают ее через температуру. Для этого они подставляют в уравнении Kirchhoff'a [4] вместо средних теплоемкостей окиси углерода и углекислоты соответствующие эмпирические выражения Langen'a, а вместо средней теплоемкости древесного угля выражение Kunz'a, молекулярную теплоту реакции при обыкновенной температуре они принимают равной 38380 калорий и получают:

$$Q_T^v = 38055 + 2,02 T - 0,0031 T^2 \dots \dots \dots 6$$

Но далее Rhead и Wheeler делают две ошибки: во-первых они подставляют это выражение молекулярной теплоты реакции при *постоянном объеме* [6-ое] в уравнение (3а) на место теплоты реакции при *постоянном давлении*, во-вторых выражение это они выносят из под знака интеграла, что конечно недопустимо, так как в это выражение входит переменная величина T .

Уравнение изохоры принимает у них вид:

$$K = \frac{38055 + 2,02 T - 0,0031 T^2}{2T} + \frac{1}{0,4343} \log \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} \dots$$

3) Journ. Chem. Soc. 97,2178,1910; 99,1140,1911.

Хотя это уравнение по причине 2-х упомянутых ошибок *неправильно*, но тем не менее случайно оно очень хорошо согласуется с опытными данными R. и W.

Для сравнения результатов этой работы с таковыми других работ я вычислил по уравнению 2а величины констант равновесий, взял из них для каждой температуры среднее арифметическое и из этих средних значений констант равновесий вычислил обратно по уравнению 2а средний состав газовой фазы при общем давлении газа, равном одной атмосфере.

Эти средние величины констант и соответствующие им составы газовой фазы собраны в правой половине таблицы 2-й.

Т а б л и ц а 2 - я.

Температура в ° С	Давление.	Первая работа.		Вторая работа.		
		Состав газовой фазы.		Средняя величина константы равновесия.	Средний состав газовой фазы.	
		С ^о	С ^о ₂		С ^о	С ^о ₂
800	О д н а а т м о с ф е р а .	—	—	5,291	86,03	13,97
850		93,77	6,23	—	—	—
900		97,78	2,22	28,11	96,68	3,32
950		98,68	1,32	58,42	98,34	1,66
1000		99,41	0,59	112,85	99,13	0,87
1050		99,63	0,37	221,1	99,55	0,45
1100		99,85	0,15	390,85	99,75	0,25
1200		99,94	0,06	—	—	—

Из этой таблицы видно, что данные полученные Rhead'ом и Wheeler'ом двумя различными методами, согласуются хорошо. Итак, R. и W. изучили равновесие $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ достаточно точно и полно при температурах от 800° до 1200°.

Значительно хуже обстояло дело с изучением данного равновесия при температурах ниже 800°. Rhead и Wheeler пытались получить равновесие при температурах и ниже 800°, но были принуждены отказаться от этой задачи, вследствие чрезвычайно медленного хода реакции $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ [без катализатора]. Еще раньше изучением этого равновесия занимались Mayer и Jacoby⁴⁾, но полученные ими результаты и сделанные на основании их выводы возбуждают большое сомнение.

Означенные исследователи изучали равновесие при температурах между 523° и 866°. Для получения равновесия при низких температурах (523°—672°) М. и J. пользовались как „статиче-

⁴⁾ Journ. für gasbeleuchtung, 52, 1909.

ским“, так и „динамическим“ методом, причем для ускорения установления равновесия они примешивали к углю катализатор—платинированный азбест. При изучении-же равновесия при более высоких температурах (766° — 866°) эти исследователи пользовались только „динамическим“ (циркуляционным) методом. В обоих случаях равновесие они получали, как со стороны окиси углерода, так и со стороны углекислоты и сахарного угля. Общее давление газа во всех опытах у них было равно одной атмосфере, но давление „чистой“ газовой фазы $[\text{CO} + \text{CO}^2]$ было ниже, так как в газе у них содержался обычно еще азот, количество которого в некоторых опытах доходило до 12%. Присутствие такого значительного количества азота объясняется или неплотностью прибора, в котором устанавливалось равновесие, или недостаточной чистотой исходных газов $[\text{CO}$ и $\text{CO}^2]$.

Ниже в таблице 3-й помещены средние составы газовой фазы при давлении, равном одной атмосфере, вычисленные мною с помощью уравнения 1а из составов газовых фаз, полученных Mayer⁷-ом и Якову при давлениях несколько ниже атмосферного (вследствие присутствия азота).

Т а б л и ц а 3-я.

Температура в градусах С		Давление.	Состав газовой фазы в %.		П Р И М Е Ч А Н И Е.
			СО	СО ₂	
Низкие температуры.	523	с ф е р а. О д н а а т м о	5,9	94,1	Опыт 11
	588		17,0	83,0	Среднее из опытов 1, 2, 12
	623		22,7	77,3	Среднее из опытов 3, 4, 13
	666		34,8	65,2	Среднее из опытов 5, 6, 7, 8, 14, 15
	668		37,0	63,0	Опыт 9
	672		37,8	62,2	Опыт 10
Высокие температуры.	766		81,05	18,95	Среднее из опытов 12, 13
	771		81,6	18,4	Опыт 1
	776		83,3	16,7	Опыт 2
	812		88,3	11,7	Опыт 14
	816		90,36	9,64	Опыт 3
	819		90,2	9,8	Среднее из опытов 4, 5, 6, 15, 16, 17
	861		93,9	6,1	Среднее из опытов 7, 8, 18,
	865		94,05	5,95	Среднее из опытов 9, 10, 11, 19, 20, 21, 22

Для более наглядного сличения средних составов собранных в таблицах 1-ой, 2-й и 3-ей я отложил по оси У-ов прямоугольной системы координат температуры, а по оси Х-ов соответствующие процентные содержания окиси углерода в газовой фазе и через полученные точки провел плавные кривые. Из полученной таким образом диаграммы 1-ой видно, что при высоких температурах точки, соответствующие средним данным М. и J., лежат вблизи кривой Boudouard'a и кривых Rhead'a и Wheeler'a, при низких-же температурах они значительно отклоняются от кривой Boudouard'a.

Полученные составы газовых фаз М. и J. подставляют в уравнение изохоры и вычисляют числовые значения интегральной константы.

Уравнение изохоры у них имеет вид

$$K = \frac{18968}{T} - 1,7703 \ln T + 0,001568 T + R \ln \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}}.$$

В этом уравнении коэффициент при $\ln T$ *неправильный*. Дело в том, что они *ошибочно* в формулу Kirchhoff'a (4а) вместо средней теплоемкости углерода между *абсолютным нулем и данной температурой* вставили выражение для средней теплоемкости углерода между *обыкновенным нулем и данной температурой*. Подставив в это *неправильное* уравнение найденные составы газа, Mayer и Jakoby тем не менее получили для интегральной константы К значения, удовлетворительно согласующиеся для каждой из двух групп температур в отдельности. Среднее значение этой константы для группы низких температур (523° — 672°) равно 7,92, а для группы высоких температур (766° — 866°) равно 8,75.

Мы видим, что разница между этими двумя средними значениями константы весьма значительна—она равна 0,83!

Mayer и Jakoby из этого несогласия средних значений констант, соответствующих двум различным группам температур, выводят заключение, что при низких температурах изучаемое ими равновесие отвечает формуле $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$, при высоких-же температурах равновесие усложняется, вследствие появления еще какого-то нового соединения [напр., C_3O_2]. Но такое заключение Mayer'a и Jakoby стоит в резком противоречии с результатами, полученными Rhead'ом и Wheeler'ом. Эти исследователи получали равновесие между углем, уголекислотой и окисью углерода при температурах от 800° до 1100° , каждый раз при целом ряде различных давлений, т. е. они экспериментально подтвердили, что при этих температурах равновесие имеет 2 степени свободы, следовательно участие в равновесии еще какой-то новой твердой фазы кроме *углерода* исключается. Присутствие же какого-то нового газообразного соединения тоже мало вероятно, так как числовые значения константы равновесия, вычисленные из уравнения изотермы для различных давлений, согласуются хорошо. Из всего

изложенного видно, что цифровые данные, полученные Boudouard'ом и Mayer'ом с Jakoby для равновесия $C - CO_2 - CO$, при низких температурах — весьма немногочисленны, недостаточно точны и очень плохо согласуются между собою.

Описание прибора.

Прибор, которым я пользовался при изучении равновесия, схематически изображен на фигуре 1-ой.

Электрическая печь Hereus'a А с диаметром трубки 4 сантимет. и длиной 60 сантиметр. была поставлена наклонно приблизительно под углом 25° . В средину печи помещалась трубка В из прозрачного кварца, в которой и устанавливалось равновесие между CO_2 , CO и C после достаточно продолжительного нагревания при определенной температуре. Объем кварцевой трубки при длине ее 11 сантиметров был 48 кубических сантиметров; приблизительно на $\frac{3}{5}$ своего объема трубка была наполнена катализатором. Задний конец трубки был запаен, к переднему-же ее концу был приплавлен толстостенный кварцевый капилляр К с диаметром в свету $1-1\frac{1}{2}$ миллиметра.

Для того, чтобы кварцевая трубка была нагрета одинаковой по всей своей длине она вставлялась в другую серебряную трубку С длиной 12 сантиметров с толщиной стенки 0,8 миллиметра.

По обеим сторонам кварцевой трубки, а равно в концах печи ставились пробки DD из асбестовой ваты; они препятствовали циркуляции воздуха через печь и исключали неравномерное охлаждение кварцевой трубки. Кварцевый капилляр К с помощью короткой каучуковой трубки М соединялся со стеклянным капилляром L; для плотности соединение это тщательно заливалось сургучем. Капилляр L шел к открытому ртутному манометру Н, с краном h, каучуковой трубкой V и уравнительным сосудом Q. Кроме того капилляр L имел ответвление, от которого за краном С шли три стеклянные трубки: трубка Р к ртутному газометру, трубка R к большой ртутной помпе Göpler'a и трубка S к малой ртутной помпе Göpler'a. На трубках, соединяющих кварцевую трубку В с манометром и помпами, не было кроме соединения М других каучуковых соединений. Все стеклянные трубки были непосредственно сплавлены одна с другой, благодаря чему плотность прибора была настолько совершенной, что в эвакуированный прибор, оставленный стоять на несколько дней, воздух не проникал в сколько-нибудь заметном количестве. Для отделения кварцевой трубки В от той или другой части прибора служили стеклянные краны b, c, d, e, f.

Температура в печи измерялась термоэлементом Le Chatelier с милливольтметром Siemens'a и Halske F. Термоэлемент был прокалиброван по точкам застывания Cd, Zn, Sb, NaCl, Aq.

Окруженный тонкой изолирующей фарфоровой трубкой термоэлемент Е проходил между кварцевой и серебряной трубками, при этом спай его находился точно против середины кварцевой трубки [и печи]. Холодные концы термоэлемента были опущены в пробирках в сосуд с водою вместе с термометром. При отсчете температуры на холодные концы делались обычные поправки.

Для уменьшения колебаний силы тока, проходящего через печь, и получения возможно равномерной температуры печи была включена в сеть по схеме, изображенной на фиг. 2-й.

Сопротивление М включалось такое, чтобы амперметр А показывал нуль. При указанном расположении лабораторная аккумуляторная батарея служила буфером и уменьшала значительно колебания тока, проходившего через печи.

Получение окиси углерода и углекислоты.

Окись углерода получалась из муравьиной кислоты действием на нее концентрированной серной кислоты. Для очистки и высушивания газ проходил через 4 склянки с концентрированным раствором едкого кали и 3-мя склянками с концентрированной серной кислотой. Углекислота получалась в аппарате Кирр'а действием соляной кислоты на мрамор и для очистки и осушки проходила через склянки с раствором серноокислой меди, склянку с насыщенным раствором двууглекислой соды и 3 склянки с концентрированной серной кислотой. Оба газа сохранялись в стеклянных газометрах над ртутью. Анализы давали обычно степень чистоты, как окиси углерода, так и углекислоты от 99,5 до 99,8%.

К а т а л и з а т о р.

Катализатором, ускоряющим наступление равновесия между CO_2 , CO и C , у меня служил металлический кобальт, распределенный в виде тонкого слоя на поверхности пемзы. Продажная пемза содержала значительное количество железа, присутствие которого в катализаторе было недопустимо по той причине, что железо помимо своего каталитического действия само вступало в реакцию с окисью углерода и углекислотой, в виду чего пемза была предварительно подвергнута тщательной очистке. Но простое кипячение пемзы с кислотами было недостаточно, так как прокаленная окись железа растворялась в кислоте чрезвычайно трудно, в виду чего пемза была подвергнута особой очистке по способу Schenck'a и Zimmermann'a. Пемза измельченная до величины зерна 3—5 миллиметров, прокаливалась при температуре 600° — 650° сначала в струе воздуха, а затем 3—4 часа в струе сухого очищенного водорода, при этом находящаяся в пемзе окись железа восстанавливалась до металлического железа, легко растворяюще-

гося в соляной кислоте. После восстановления железа пемза кипятилась с постоянно сменяемой соляной кислотой до совершенного исчезновения реакции на железо, затем следовало кипячение с постоянно сменяемой водой до полного исчезновения реакции на хлор, далее пемза сушилась, прокаливалась, пропитывалась 10% раствором азотнокислого кобальта, вновь сушилась и наконец, прокаливалась при температуре 600° — 650° в течение 3—4 часов в струе сухого очищенного воздуха. Окись кобальта получавшаяся при разложении азотно-кислого кобальта, распределялась в виде тонкого слоя по всей поверхности пемзы; содержание кобальта достигало приблизительно 2%. Приготовленный таким образом катализатор вводился в количестве около 15-ти грамм в кварцевую трубку через отверстие в заднем конце ее, которое после этого заплавлялось. Катализатор занимал около $\frac{3}{5}$ объема трубки и находился, как что показано на фигуре 1-й, в задней половине трубки. Что касается изменений активности этого катализатора, то я заметил, что: 1) по мере увеличения на поверхности катализатора количества углерода, получающегося вследствие разложения окиси углерода, каталическая деятельность его понижалась, 2) что катализатор, побывший в работе при высоких температурах [804° — 904°], при низких температурах работал значительно слабее, 3) проникая по неосторожности в трубку ртуть иногда совершенно прекращала каталитическую деятельность кобальтированной пемзы. За время моей работы катализатор я сменил 4 раза.

С п о с о б р а б о т ы .

После сборки прибора и испытания его на плотность кварцевая трубка с катализатором эвакуировалась большой помпой Göppler'a и под вакуумом в соединении с ней нагревалась в течение 10—15 часов при температуре 650° . Целью этой операции было: удаление оставшегося в порах пемзы воздуха и высушивание трубки от влажности, которая в ней скапливалась при запаивании. Влажность поглощалась фосфорным ангидридом, находившемся в особом сосуде при большой помпе. По истечении означенного времени кварцевая трубка при той-же температуре (около 650°) наполнялась окисью углерода, а через 10—15 минут опять эвакуировалась. Такое переменное наполнение и эвакуирование повторялось раз десять. При первых двух-трех наполнениях уменьшение объема газа не наблюдалось, анализы же эвакуированного газа показывали значительное содержание углекислоты, т. е. происходило восстановление окиси кобальта. При 3-м, 4-м наполнении уже наступало быстрое уменьшение объема газа и явление это указывало на то, что восстановление окиси кобальта закончилось и уже шло распадение окиси углерода на углекислоту и аморфный углерод [сажу]. После 10-ти наполнение трубки окисью уг-

лерода на поверхности пемзы осаждалось достаточное количество углерода [сажи] и тогда трубка окончательно наполнялась газом и держалась при определенной температуре и давлении до установления равновесия. Как уже упоминалось выше, окись углерода, углекислота и углерод могут находиться между собою в равновесии при любой температуре и любом давлении. Я изучал равновесие $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ при ряде температур между 404° и 904° при давлениях газа 0,5, 1,09 и 1,7 атмосферы. Желаемое давление газа и кварцевой трубке я создавал изменением объема газа в манометре; это я достигал тем, что подниманием или опусканием уравнительного сосуда Q при открытом кране h изменял уровень ртути в правом колене манометра; при этом принимал во внимание высоту барометрического давления и весьма небольшое количество постороннего газа. При получении равновесия со стороны окиси углерода вместе с ходом реакции $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ шло уменьшение числа газообразных молекул, а потому для сохранения постоянного давления газа я поднимал уравнительный сосуд. Скорость разложения окиси углерода в присутствии катализатора, в начале весьма значительная, постепенно падала по мере того, как система приближалась к состоянию равновесия. Обычно через 50—70 минут после наполнения прибора окисью углерода быстрое уменьшение объема газа уже заканчивалось, после чего осторожным открыванием соответствующих кранов из трубки B выпускалось в большую помпу такое количество газа, чтобы при избранном давлении ртуть в прямом колене манометра находилась бы 1,2—1,5 сантиметра ниже капилляра L . При таком положении ртути в манометре вредный объем прибора (объем манометра и капилляров K и L) был около 0,8 кубического сантиметра, т. е. около $\frac{1}{6}\%$ всего объема кварцевой трубки. При дальнейшем распадении окиси углерода, вследствие сокращения объема газа и поднятия уровня ртути в правом колене манометра, вредный объем прибора постепенно уменьшался. Для полного исключения влияния вредного объема на точность результатов, газ время от времени перемешивался, что достигалось небольшим подниманием и опусканием уравнительного сосуда при открытом кране h . Часа за 2—3 до окончания опыта вновь осторожно выпускалось из трубки B в большую помпу такое количество газа, чтобы уровень ртути в правом колене манометра находился 2—4 миллиметра ниже капилляра L . При таком положении ртути в манометре вредный объем был всего около одного процента от объема кварцевой трубки. Перемешивание газа после этого более уже не производилось, на постоянство же температуры и давления в течение этого последнего периода времени обращалось *особое внимание*.

Что касается получения равновесия со стороны углекислоты, то оно велось аналогично, лишь вместо окиси углерода прибор наполнялся углекислотой. Реакция $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ связана с увеличением числа газообразных молекул, т. е. с увеличением объема, поэтому избыток газа время от времени выпускался в большую помпу. Точно

также в этом случае скорость реакции $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ в начале была очень значительная и постепенно падала по мере приближения системы к состоянию равновесия. Общая продолжительность опыта колебалась в зависимости от температуры от 8 до 24 часов. Во время опыта кран *b* оставался открытым. В конце опыта непосредственно перед взятием из кварцевой трубки части газа (пробы) для анализа я закрывал кран *b* открывал кран *d* и затем быстрым поворотом крана *c* устанавливал на весьма короткий промежуток времени [$\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{3}$ секунды] сообщение между кварцевой трубкой и совершенно эвакуированной малой помпой Göpler'a, за это время часть газа из трубки успевала переходить в помпу. Благодаря такому почти моментальному переходу газа и быстрому его охлаждению изменение состава газа вследствие пониженного давления было исключено. Кроме того в целях уменьшения возможности изменения состава газа, для анализа брался не весь газ из трубки, но только часть его (от $\frac{1}{2}$ до $\frac{2}{3}$), а катализатор помещался в задней половине трубки, для чего печь устанавливалась наклонно. Из малой помпы Göpler'a газ вытеснялся в бюретку *M* над ртутью [см. фиг. 3-ю слева], откуда он уже переводился в прибор для анализа. Кварцевая трубка *B* после взятия пробы эвакуировалась окончательно и наполнялась новым количеством газа для следующего опыта.

Анализ газа.

На фигуре 3-й изображен прибор для анализа газа, сконструированный мною для данного частного случая.

Существенною частью прибора является стеклянная бюретка *A*, снабженная сверху изогнутым капилляром *B* с капиллярным краном *b* и внизу прямым капилляром *C* с краном *c*. Объем бюретки при длине ее 26 сант. около 13 куб. сант. Бюретка была весьма тщательно прокалибрована ртутью. Нуль бюретки находится сверху в точке соприкосновения капилляра *B* с краном *b*, расстояние между делениями бюретки около одного миллиметра и цена деления 0,05 куб. сант. При таком делении бюретки можно отсчитывать объем находящегося в ней газа с точностью до $\pm 0,01$ куб. сантим.

Площадь поперечного сечения канала верхнего капилляра *B* равна точно одному квадратному миллиметру. Бюретка окружена водяною рубашкою *q* с термометром *H* и приспособлением *K* для продувания через воду воздуха для выравнивания температуры воды в рубашке. Толстостенная каучуковая трубка *D* соединяет бюретку с уравнивательной трубкой *F*.

Жидкостью, наполняющею прибор, служила очищенная ртуть. Каждый раз перед анализом прибор, тщательно высушенный струею сухого воздуха и наполненный чистой, сухой ртутью, испытывался на плотность, для чего опусканием уравнивательной трубки *F*

при закрытом верхнем кране *b* ртуть из бюретки переводилась в эту трубку и затем наблюдалось, не проникал ли в получавшееся безвоздушное пространство бюретки воздух через краны или через место соединения каучуковой трубки с капилляром. Для наполнения бюретки газом верхний ее капилляр *B*, наполненный, как и сама бюретка, ртутью, вводился снизу в стеклянную трубочку *M* [фиг. 3-ья слева], где над ртутью сохранялся анализируемый газ. Опусканием уравнильной трубки *F* газ переводился из трубочки *M* в бюретку, а верхний капилляр *B* опять закрывался до крана *b* ртутью. Газ оставался в бюретке минут 10—15, принимал температуру воды в рубашке [20° С], после чего делался при атмосферном давлении отсчет объема газа. Затем верхний капилляр бюретки сводился опять снизу в другую трубочку *N* [см. фиг. 3-ю справа], в которой на поверхности ртути находилось около двух кубических сантиметров раствора едкого калия [3 : 2]. С помощью уравнильной трубки *F* газ вытеснялся в эту поглотительную трубочку и оставался в ней на 10—15 минут, причем время от времени поднятием и опусканием уравнильной трубки газ перемещивался; вся содержащаяся в газе углекислота поглощалась здесь едким калием. Непоглощенная часть газа переводилась обратно в бюретку, а верхний капилляр опять наполнялся до крана *b* ртутью или раствором. Через 10—15 минут газ принимал температуру воды в рубашке (20° С), и тогда делался опять при атмосферном давлении отсчет объема непоглощенного газа. Разность обоих отсчетов давала объем углекислоты, содержащейся в данном объеме (первый отсчет) газа. Оставшаяся, непоглощенная часть газа состояла из окиси углерода с примесью небольшого количества азота. Для определения количества последнего я поступал следующим образом: опусканием уравнильной трубки я понижал ртуть в бюретке до нижнего капилляра *C*, закрывал кран *c*, снимал с капилляра *C* каучуковую трубку *D*, погружал нижний капилляр в сосуд с аммиачным раствором полухлористой меди и опять открывал кран *c*; вследствие имевшегося в бюретке разряжения раствор входил в нее и поглощал окись углерода. После попеременных встряхиваний бюретки и засасываний новых количеств раствора вся окись углерода поглощалась и в бюретке оставалась лишь небольшой пузырек непоглощенного постороннего газа. Для измерения объема последнего я поступал следующим образом: на нижний капилляр *C* надевал идущую от напорной склянки наполненную водою каучуковую трубку, вытеснял с помощью воды пузырек газа в верхний капилляр и измерял в миллиметрах длину капилляра занятого газом; найденное число соответствовало объему постороннего газа в куб. миллиметр., так как поперечное сечение канала капилляра было равно одному квадр. миллиметру. Количество постороннего газа колебалось обычно в пределах от 0,2 до 0,5%. Газ для анализа брался обычно в количестве от 9 до 12 жубич. сантим., и только в опытах при высоких температурах

[800°—904°] и низких давлениях [0,5 атм.сф.] количество анализируемого газа понижалось до 4—5 куб. сантим. Точность анализа с помощью описанного прибора при 10 куб. сантим. анализируемого газа и точности отсчета объема $\pm 0,01$ куб. сантим. равна: $\pm 0,01 \cdot \frac{100}{10} = \pm 0,1\%$.

Д а н н ы е о п ы т о в к о н с т а н т ы .

Равновесие между окисью углерода, углекислотой и углеродом я получал при всех температурах в присутствии катализатора (металлического кобальта), так как без катализатора распадение окиси углерода и восстановление углекислоты совершается при низких температурах настолько медленно, что для получения равновесия между CO, CO₂ и C пришлось бы тратить огромные количества времени.

Равновесие я получал, как со стороны окиси углерода, так и со стороны углекислоты и углерода при температурах 404°, 504°, 617°, 667°, 717°, 804°, 904° при трех различных давлениях: 0,5, 1,09 и 1,7 атмосферы.

Получение равновесия при одном и том-же давлении и одной и той-же температуре с двух сторон я считаю весьма важным обстоятельством, так как одинаковость находимых составов газовой фазы служила мне каждый раз верным доказательством того, что равновесие между CO, CO₂ и C наступило.

Продолжительность отдельных опытов при высоких температурах была не менее 8-ми часов, при средних температурах не менее 10 час., при температурах 504° и 404° не менее 15 и 24 ч.

При каждой температуре и каждом давлении мною сделано по 2 опыта, как со стороны окисей углерода, так и со стороны углекислоты. Найденные мною составы газовой фазы, отвечающие равновесиям, полученным со стороны окиси углерода, собраны в таблице 4-ой, а со стороны углекислоты—в таблице 5-ой.

При анализах газа я находил всегда кроме окиси углерода и углекислоты еще небольшое количество азота [0,2—0,5%], которое в означенных таблицах не поместил, так как в таблицах собраны уже приведенные данные, т. е. помещены составы и давления, соответствующие „чистой“ [без азотной] газовой фазе.

Т а б л и ц а 4 - а я.

Номер опыта.	Температура в градусах С.	Давление в атмосферах.	Состав газовой фазы в %.		Средний состав газовой фазы в %.		Константа равновесия.
			CO.	CO ₂ .	CO.	CO ₂ .	
1	404	1,7	0,9	99,1	—	—	0,000139
2	404	1,09	1,2	98,8	—	—	0,000158

Номер опыта.	Температура в градусах С.	Давление в атмосферах.	Состав газовой фазы в %.		Средний состав газовой фазы в %.		Константа равно- весия.
			CO.	CO ₂ .	CO.	CO ₂ .	
3	404	0,5	1,7	98,3	—	—	0,000147
4	504	1,7	6,0	94,0	} 6,0	94,0	0,006511
5	504	1,7	6,0	94,0			
6	504	1,09	7,2	92,8	} 7,25	92,75	0,006177
7	504	1,09	7,3	92,7			
8	504	0,5	10,8	89,2	} 10,5	89,5	0,006159
9	504	0,5	10,2	89,8			
10	567	1,7	14,8	85,2	} 14,65	85,35	0,04274
11	567	1,7	14,5	85,5			
12	567	1,09	17,6	82,4	} 17,9	82,1	0,04254
13	567	1,09	18,2	81,8			
14	567	0,5	24,7	75,3	} 24,6	75,4	0,04013
15	567	0,5	24,5	75,5			
16	617	1,7	26,2	73,8	} 26,0	74,0	0,1553
17	617	1,7	26,0	74,0			
18	617	1,7	26,2	73,8	} 31,15	68,85	0,1536
19	617	1,7	25,7	74,3			
20	617	1,09	31,1	68,9	} 42,25	57,75	0,1546
21	617	1,09	31,2	68,8			
22	617	0,5	42,1	57,9	} 42,3	57,7	0,5272
23	617	0,5	42,4	57,6			
24	667	1,7	42,4	57,6	} 49,5	50,5	0,5289
25	667	1,7	42,2	57,8			
26	667	1,09	49,6	50,4	} 62,25	37,75	0,5132
27	667	1,09	49,4	50,6			
28	667	0,5	62,3	37,7	} 59,85	40,15	1,5166
29	667	0,5	62,2	37,8			
30	717	1,7	60,2	39,8	} 67,0	33,0	1,4827
	717	1,7	59,5	40,5			
	717	1,09	66,5	33,5			
	717	1,09	67,5	32,5			

Равновесие получено со стороны окиси углерода.

Министерство
Внутренних
Дел
Верхне-Волжского
водного института

Номер опыта.	Температура в градусах С.	Давление в атмосферах.	Состав газовой фазы в %.		Средний состав газо- вой фазы в %.		Константа равно- весия.
			CO.	CO ₂ .	CO.	CO ₂ .	
34	717	0,5	78,8	21,2	} 78,95	21,05	1,4805
35	717	0,5	79,1	20,9			
36	804	1,7	84,3	15,7	} 84,15	15,85	7,595
37	804	1,7	84,0	16,0			
38	804	1,09	88,8	11,2	} 88,65	11,35	7,547
39	804	1,09	88,5	11,5			
40	804	0,5	94,0	6,0	} 94,05	5,95	7,433
41	804	0,5	94,1	5,9			
42	904	1,7	95,7	4,3	} 95,8	4,2	37,147
43	904	1,7	95,8	4,2			
44	904	1,7	95,9	4,1	} 97,15	2,85	36,097
45	904	1,09	97,1	2,9			
46	904	1,09	97,2	2,8	} 98,65	1,35	36,044
47	904	0,5	98,6	1,4			
48	904	0,5	98,7	1,3			

Равновесие достигнуто со стороны окиси углерода.

Т а б л и ц а 5 - а я.

Номер опыта.	Температура в градусах С.	Давление в атмосферах.	Состав газовой фазы в %.		Средний состав газо- вой фазы в %.		Константа равно- весия.
			CO.	CO ₂ .	CO.	CO ₂ .	
49	404	1,7	0,9	99,1	—	—	0,000139
50	404	1,09	1,1	98,9	—	—	0,000133
51	404	0,5	1,6	98,4	—	—	0,000130
52	504	1,7	5,8	94,2	} 5,85	94,15	0,006266
53	504	1,7	5,9	94,1			
54	504	1,09	7,1	92,9	} 7,3	92,7	0,006266
55	504	1,09	7,5	92,5			
56	504	0,5	10,4	89,6	—	—	0,006036
57	567	1,7	14,4	85,6	} 14,3	85,7	0,04056
58	567	1,7	14,2	85,8			

Равновесие получено со стороны углекислоты.

Номер опыта.	Температура в градусах С.	Давление в атмосферах.	Состав газовой фазы в %.		Средний состав газо- вой фазы в %.		Константа равно- весия.
			CO.	CO ₂ .	CO.	CO ₂ .	
59	567	1,09	17,5	82,5	} 17,45	82,55	0,04021
60	567	1,09	17,4	82,6			
61	567	0,5	24,6	75,4	—	—	0,04012
62	617	1,7	25,6	75,4	} 25,7	74,3	0,1511
63	617	1,7	25,8	74,2			
64	617	1,09	30,8	69,2	} 30,9	69,1	0,1506
65	617	1,09	30,9	69,1			
66	617	1,09	31,0	69,0	} 42,1	57,9	0,1531
67	617	0,5	42,0	58,0			
68	617	0,5	42,2	57,8	} 42,05	57,95	0,5187
69	667	1,7	42,1	57,9			
70	667	1,7	42,0	58,0	} 49,55	50,45	0,5304
71	667	1,09	49,9	50,1			
72	667	1,09	49,2	50,8	} 62,2	37,8	51,17
73	667	0,5	62,0	38,0			
74	667	0,5	62,4	37,6	} 59,5	40,5	1,486
75	717	1,7	59,5	40,5			
76	717	1,7	59,5	40,5	} 67,2	32,8	1,501
77	717	1,09	67,4	32,6			
78	717	1,09	17,0	33,0	} 79,05	20,95	1,491
79	717	0,5	78,9	21,1			
80	717	0,5	79,2	20,8	} 84,0	16,0	7,497
81	804	1,7	84,2	15,8			
82	804	1,7	83,8	16,2	} 88,50	11,50	7,243
83	804	1,09	88,6	11,4			
84	804	1,09	88,4	11,6	} 94,05	5,95	7,433
85	804	0,5	94,2	5,8			
86	804	0,5	93,9	6,1	} 95,7	4,3	36,208
87	904	1,7	95,6	4,4			
88	904	1,7	95,8	4,2	} 97,1	2,3	35,438
89	904	1,09	97,2	2,8			
90	904	1,09	97,0	3,0			

Р а в н о в е с и е п о л у ч е н о с о с т о р о н ы у г л е к и с л о т ы .

Номер опыта.	Температура в градусах С.	Давление в атмосферах.	Состав газовой фазы в %.		Средний состав газовой фазы в %.		Константа равновесия.
			CO.	CO ₂ .	CO.	CO ₂ .	
91	904	0,5	98,5	1,5	98,65	1,35	36,044
92	904	0,5	98,8	1,2			

Из таблиц видно, что изучаемое равновесие—бивариантное, так как при каждой температуре каждому давлению отвечает определенный состав газа. Далее из таблицы видно, что с понижением температуры равновесие передвигается в сторону уголекислоты и уже при 404° окись углерода испытывает почти полное разложение на уголекислоту и аморфный углерод (сажу). Небольшие колебания в составах газа в отдельных опытах, произведенных при одинаковых температурах и давлениях, объясняются тем обстоятельством, что уже незначительные колебания температуры оказывают большое влияние на состав газовой фазы. В самом деле, изменению температуры на 2° в пределах от 567° до 804° отвечает изменение состава газовой фазы от 0,4 до 0,6%. Но у меня точность отсчета температуры $\pm 1^\circ$, а точность анализа $\pm 0,1$ (см. выше), следовательно максимальные отклонения в составах газовой фазы в отдельных опытах при одинаковых температурах и давлениях могут достигать 0,6—0,8%.

Из таблиц 4-й и 5-ой видно, что отклонения в найденных составах газовой фазы лишь изредка приближаются к этому пределу, обычно-же они значительно ниже его.

В последних графах таблиц 5-ой и 6-ой помещены значения констант равновесия, вычисленные по уравнению изотермы.

$$K_p = \frac{X_{CO}^2 \cdot P}{(100 - X_{CO}) \cdot 100} \dots \dots \dots 1a$$

где P—общее давление газа (CO+CO₂).

X_{CO}—процентное содержание окиси углерода в газовой фазе.

Хорошее согласие полученных значений K_p при каждой температуре для трех различных давлений говорит за то, что равновесие действительно отвечает формуле 2CO = CO₂ + C.

Средние арифметические из этих значений констант равновесий помещены в нежеследующей таблице 6-ой.

Т а б л и ц а 6-я.

Температура в градусах С	Средние значения константы равновесия K _p ^{CO} полученные со стороны CO	Средние значения константы равновесия K _p ^{CO₂} полученные со стороны CO ₂	$K_p = \frac{K_p^{CO} + K_p^{CO_2}}{2}$
404	0,000148	0,000134	0,000141
504	0,006282	0,006160	0,006221

Температура в градусах С.	Средние значения константы равновесия K_p^{CO} полученные со стороны CO.	Средние значения константы равновесия $K_p^{\text{CO}_2}$ полученные со стороны CO_2 .	$K_p = \frac{K_p^{\text{CO}} + K_p^{\text{CO}_2}}{2}$
567	0,04180	0,04030	0,04105
617	0,1545	0,1516	0,15305
667	0,5231	0,5203	0,5217
717	1,4933	1,4928	1,4930
804	7,525	7,451	7,488
904	36,429	35,897	36,163

Хорошее согласие значений констант, соответствующих равновесиям, полученным при одинаковых температурах со стороны углекислоты и со стороны окиси углерода, свидетельствует о том, что во всех опытах было достигнуто равновесие между CO, CO_2 и C.

Если мы внесем в уравнение изотермы (1а) средние значения констант равновесий, собранные в 3-й графе таблицы 6-ой, то получим 8 уравнений:

$$1\text{-ое для температ. } 404^\circ \dots \frac{X_{\text{CO}}^2 \cdot P}{(100 - X_{\text{CO}}) 100} = 0,000141$$

$$2\text{-ое } \dots \dots \dots 504^\circ \dots \frac{X_{\text{CO}}^2 \cdot P}{(100 - X_{\text{CO}}) 100} = 0,006221$$

.....

$$8\text{-ое } \dots \dots \dots 904^\circ \dots \frac{X_{\text{CO}}^2 \cdot P}{(100 - X_{\text{CO}}) 100} = 36,163$$

С помощью этих уравнений можно подсчитать состав газовой фазы для каждой из означенных 8-ми температур для любого давления. Еще проще и быстрее можно получить состав газовой фазы из диаграммы 2-ой, где нанесены изотермические кривые, соответствующие означенным 8-ми уравнениям. Но ведь необходимо еще иметь возможность определять состав газовой фазы для любой промежуточной температуры. Другими словами необходимо иметь такую формулу, которая обобщала-бы полученные мною экспериментальные данные, и с помощью которой можно было-бы подсчитать состояние равновесия для любой промежуточной температуры.

Для этой цели я, подобно предыдущим исследователям, воспользовался уравнением изохоры (см. выше).

В интегральной форме уравнение это имеет вид:

$$\ln K_c = \ln \frac{C_{\text{CO}}^2}{C_{\text{CO}_2} C_c} = \left| \ln \frac{P \cdot X_{\text{CO}}^2}{C_c \cdot R \cdot T (100 - X_{\text{CO}}) 100} \right| =$$

$$= \frac{1}{R} \int \frac{Q_T^V}{T^2} \cdot dT + K \dots \dots \dots (3)$$

Включим $\ln C_c R$ в интегральную константу и помножим все уравнение на 0,4343; получим:

$$(K + \ln C_c \cdot R) \cdot 0,4343 = K_1 = \log \frac{P \cdot X_{co}^2}{T(100 - X_{co}) 100} =$$

$$- \frac{0,4343}{R} \int \frac{Q_T^V}{T^2} \cdot dT \dots \dots \dots (3в),$$

$$\text{где } Q_T^V = Q_0 + (2C_{0-t}^{mco} = C_{0-t}^{mco_2} = C_{0-t}^{msc}) T \dots \dots \dots (4)$$

совершенно аналогично в градусах Цельсия:

$$Q_t^V = Q_0^V + 2C_{0-t}^{mco} = C_{0-t}^{mco_2} = C_{0-t}^{msc} \dots \dots \dots (4в)$$

где C_{0-t}^{mco} , $C_{0-t}^{mco_2}$, C_{0-t}^{msc} — средние молекулярные теплоемкости окиси углерода, углекислоты и углерода между 0 и t : Q_0^V и Q_t^V — молекулярные теплоты реакции $2C\theta = CO_2 + C$ при постоянном объеме при 0° и t° Цельсия.

Из существующих эмпирических формул, дающих зависимость теплоемкостей от температуры, я беру для углерода формулу Kunz'a, а для окиси углерода и углекислоты формулы Holborn'a, Henning'a и Pier'a.

Для средней теплоемкости 1 грамма древесного углерода между 0 и t Kunz⁵⁾ дает следующую эмпирическую формулу:

$$C_{0-t}^c = 0,2143 + \frac{0,1436 t}{10^3} - \frac{0,1975 t^2}{10^8}$$

Пренебрегая последним весьма небольшим членом и пересчитывая формулу на одну грамм-молекулу, получаем для средней молекулярной теплоемкости древесного угля между 0 и t выражение

$$C_{0-t}^{mc} = 2,572 + 0,001723 t.$$

Для средней теплоемкости одного грамма углекислоты при постоянном давлении Holborn и Henning⁶⁾ дают формулу:

$$C_{0-t}^{CO_2} = 0,291 + 0,0000742 t = 0,000000018 t^2;$$

помножив это выражение на 44 и прибавив —1,985, получаем выражение для средней молекулярной теплоемкости углекислоты между 0 и t при постоянном объеме:

$$C_{0-t}^{mco_2} = 6,86 + 0,003265 t = 0,000000079 t^2.$$

⁵⁾ Ann. d. Phys. (4) 14, 327, 1904.

⁶⁾ Ann. d. Phys. (4) 18, 739, 756 1905; 23, 809 — 845, 1907.

Наконец средняя молекулярная теплоемкость окиси углерода между 0 и t при постоянном объеме выражается по Pier'у⁷⁾ формулой

$$C_{0-t}^{\text{mco}} = 4,9 + 0,00045 t$$

Подставляем эти эмпирические формулы для молекулярных теплоемкостей в выражение 4в и получаем

$$Q_t^v = Q_0^v + 0,368 t - 0,004088 t^2 + 0,00000079 t^3;$$

вводим абсолютную температуру, тогда

$$Q_t^v = Q_{273}^v - 1,543 \cdot 273 + 2,78 T - 0,004735 T^2 + 0,00000079 T^3;$$

но при $T = 0$

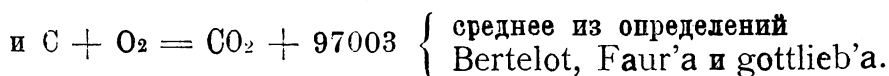
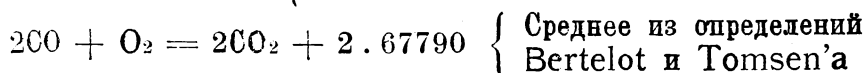
$$Q_0 = Q_{273}^v - 1,543 \cdot 273,$$

а потому

$$Q_t^v = Q_0 + 2,78 T - 0,004735 T^2 + 0,00000079 T^3 \quad \dots (8)$$

Теплота реакции $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ при постоянном объеме при комнатной температуре (290°) равна 38577 Cal.

Эта величина получена, как разность теплот реакций



Подставив полученную теплоту реакции при 290° (абсолютн.) в выражение 8, находим

$$Q_0 = 38150 \text{ cal.}$$

Вносим эту величину опять в выражение 8 и получаем

$$Q_t^v = 38150 + 2,78 T - 0,004735 T^2 + 0,00000079 T^3 \quad \dots (9)$$

Вводим это выражение в уравнение изохоры 3б интегрируем его и получаем окончательно:

$$K_1 = \log \frac{Px_{\text{co}}^2}{(100-x_{\text{co}}) 100} + \frac{38150}{4,571 T} - 2,403 \log T - \frac{0,004735 T}{4,571} - \frac{0,000000395 T^2}{4,571} \quad \dots (10)$$

$$\text{где } \frac{Px_{\text{co}}^2}{(100-x_{\text{co}}) \cdot 100} = K_p.$$

Подставим теперь в это уравнение изохоры вместо константы равновесия K_p ее средние значения, собранные в таблице 6-ой,

⁷⁾ Zeitschr. für Electrochem. 15, 339, 1909.

а вместо T соответствующие абсолютные температуры, и вычислим числовые значения интегральной константы.

Т а б л и ц а 7-я.

Температура в градусах С	Значения интегральной константы K_1 , вычисленные из уравнения 10
404	2,343
504	2,348
567	2,338
617	2,335
667	2,355
717	2,353
804	2,358
904	2,374

Из таблицы 7-ой, где собраны результаты подсчета, видно, что числовые значения интегральной константы согласуются хорошо, и замечается лишь небольшая тенденция константы возрастать с температурой. Это объясняется, вероятно, тем, что в константу у нас входит слагаемым логарифм молекулярной концентрации паров углерода $\log C_c$ (см. уравнение 3b), но эта концентрация, хотя и весьма малая величина, возрастает с температурой, а вследствие этого возрастает и интегральная константа K_1 . Вообще нужно заметить, что лучшего согласия значений интегральной константы ожидать не приходится уже по той причине, что формулы, выражающие зависимость теплоемкостей углекислоты, окиси углерода и особенно угля от температуры, далеко небезупречны. Наконец, наблюдаемые теплоемкость углерода и теплота реакции $C + O_2 = CO_2$ относятся к древесному углю, тождество которого с сажей, получающейся при разложении окиси углерода, не доказано. Итак, подставляя в уравнение изохоры 10-е экспериментальные данные, мы получаем хорошо согласующиеся числовые значения интегральной константы, а следовательно обратно, с помощью уравнения 10-го можно вычислить состав газовой фазы равновесия $2CO = CO_2 + C$ при любой температуре между 404° и 904° и любом давлении между 0,2—2,0 атмосферы: для этого нужно лишь вместо T и P подставить желаемые температуру и давление, а вместо K_1 соответствующее числовое значение из таблицы 7-ой. Но уравнение это несколько сложно для подобных подсчетов, так как заключает в себе много членов.

Воспользуемся для этой цели более простым, приближенным уравнением изохоры, которое мы получим из уравнения 3а, приняв в последнем теплоту реакции постоянной и равной 37520 калорий. Такая теплота получается из уравнения 9-го для средней температуры 600°C . Это приближенное уравнение изохоры принимает следующий вид:

$$(K^1 + \ln C_c R) 0,4343 = K_2 = \frac{37520}{4,571 T} + \log \frac{K_p}{T}. \quad (11)$$

Подставляю в это уравнение свои средние опытные данные, т. е. средние числовые значения констант равновесия из таблицы 6-ой, и вычисляю числовые значения интегральной константы.

Результаты вычислений собраны в таблице 8-ой.

Т а б л и ц а 8-я.

Температура в градусах C	Значения интегральной константы K_2 , вычи- сленные из уравнения 11
404	5,443
504	5,467
567	5,461
617	5,458
667	5,475
717	5,470
804	5,464
904	5,462

Из этой таблицы видно, что числовые значения интегральной константы согласуются очень хорошо. Если теперь в уравнение 11-ое вместо K_2 подставить его среднее числовое значение 5,46, то приближенное уравнение изохоры примет следующий вид:

$$\log \frac{K_p}{T} + \frac{37520}{4,571 T} = 5,46 = 0 \quad (11a).$$

Уравнение это очень простое, хорошо согласуется с моими опытными данными при всех температурах, а потому им очень удобно пользоваться для подсчета положения равновесия $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ (состав газовой фазы) при любой температуре между 404° и 904° и в любом давлении между 0,3—2,0 атмосферы.

В дальнейшем я и пользуюсь уравнением 11а (см. диаграмму 1).

Приложим теперь к нашему случаю теорему Nernst'a и вычислим для ряда температур состав газовой фазы, находящейся в равновесии с углеродом; результаты вычисления сравним с данными, полученными мною непосредственно на опыте. Как известно, с введением теоремы Nernst'a в уравнение изохоры, представляется возможным вычислить с помощью этого уравнения значение константы равновесия, исходя лишь из главнейших термодимических данных.

Уравнение изохоры—Nernst'a имеет следующий вид:*)

$$\log K_p = \frac{Q_0}{4,571 T} - \sum v 1,75 \log T - \frac{\sum nb + \sum v\beta}{4,571} T - \frac{\sum nc + \sum v\gamma}{9,142} T^2 - \dots - \sum vC.$$

Пренебрегая членами с высшими степенями T , получаем приближенное уравнение

$$\log K_p = \frac{Q_0}{4,571 T} - \sum v 1,75 \log T - \frac{\sum nb + \sum vB}{4,571} T - \sum vC \dots (12),$$

где $\sum vC$ означает алгебраическую сумму „химических констант“ газообразных участников равновесия, умноженных на соответствующие коэффициенты.

Для равновесия $2CO = CO_2 + C$

$$\sum vC = 2 \cdot 3,5 - 3,2 = 3,8.$$

Далее

$$\sum nb + \sum v\beta = \frac{\sum vC_p + \sum nc - \sum 3,5}{2T},$$

где $\sum vC_p + \sum vC$ — алгебраическая сумма молекулярных теплоемкостей участников равновесия при какой-либо одной температуре при постоянном давлении, умноженных на соответствующие коэффициенты (справа с обратным знаком).

Для нашего равновесия $2CO = CO_2 + C$

$$\sum nb + \sum v\beta = \frac{2C_T^{mco} - C_T^{mco_2} - 3,5 + 1,985}{2T} \dots (13).$$

Формулы, дающие теплоемкости CO , CO_2 и C при определенных температурах при постоянном объеме, получили из вышеприведенных формул для средних теплоемкостей; для этого нужно лишь, как известно, коэффициент перед t умножить на 2 и коэффициент перед t^2 на 3.

Получаем:

*) К. Jellinek, Physikalische Chemie der homogenen und heterogenen Gasreaktionen, стр. 57—82—91.

$$C_t^{\text{mc}} = 2,572 + 2 \cdot 0,001723 t.$$

$$C_t^{\text{mcO}_2} = 6,86 + 2 \cdot 0,003265 t - 3 \cdot 0,00000079 t^2.$$

$$C_t^{\text{mco}} = 4,9 + 2 \cdot 0,00045 t.$$

Подсчитаем по этим формулам молекулярные теплоемкости для абсолютных температур 273° , 773° , 1273° и внесем их в выражение 13-ое, получим:

$$\text{для } T = 273^\circ, \Sigma nb + \Sigma v\beta = -0,0022$$

$$\text{„ } T = 773^\circ, \text{ „ „ „ } = -0,0029$$

$$\text{„ } T = 1273^\circ, \text{ „ „ „ } = -0,0026$$

В среднем $\Sigma nb + \Sigma v\beta = -0,0026$.

Наконец в уравнение 12 входит еще теплота реакции при абсолютном нуле Q_0

Она выражается формулой:

$$Q_0 = Q_p^T - \Sigma v 3,5 T - (\Sigma nb + \Sigma v\beta) T^2$$

для нашего случая

$$Q_p^{290} = 38577, \Sigma v = 1 \text{ и } \Sigma nb + \Sigma v\beta = -0,0026$$

а потому

$$Q^0 = 38355.$$

Подставляя все полученные числовые величины в уравнение 12-е, имеем:

$$\log K_p = - \frac{38355}{4,571 T} - 1,75 \log T - \frac{0,0026 T}{4,571} + 3,8 \dots (14)$$

Итак мы видим, что результатом приложения теоремы Nernst'a к гетерогенному равновесию является уравнение 12-ое. С помощью этого уравнения можно подсчитать положение равновесия при любой температуре и любом давлении газа: для этого нужно лишь знать теплоту реакции и теплоемкости участников равновесия при какой-нибудь температуре. В частности, для нашего равновесия $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$, общее уравнение 12-ое преобразуется в уравнение 14-ое.

Вычисленные с помощью этого уравнения для ряда температур составы газовых фаз при общем давлении газа, равном одной атмосфере, собраны в таблице 9-й, в ней-же помещены для сравнения средние составы газовых фаз, вычисленные с помощью уравнения изотермы 1а из полученных мною средних значений констант равновесия, собранных в таблице 6-ой.

Из этой таблицы видно, что составы газовой фазы, вычисленные с помощью уравнения 14-го, лишь приблизительно согласуются с полученными мною средними составами.

Таблица 9-я.

Температура в градусах С	Давление.	Состав газовой фазы вычисленный по уравнению Nernst'a		Состав газовой фазы вычисленный из средних значений констант равновесия собранных в таблице 6-ой.	
		CO	CO ²	CO	CO ²
404	О д н а а т м о с ф е р а .	1,0	99,0	1,2	98,8
504		6,2	93,8	7,6	92,4
567		15,5	84,5	18,4	81,6
617		27,7	72,3	32,2	67,8
667		44,1	55,9	50,7	49,3
717		61,9	38,1	68,5	31,5
804		85,5	14,5	89,3	10,7
904		96,1	3,9	97,4	2,6

Сделаем теперь обратный подсчет: подставим в уравнение 14-ое вместо Кр найденные мною средние значения (из таблицы 6-й) и вычислим для ряда температур числовые значения алгебраической суммы химических констант; получим таблицу 10-ую.

Таблица 10-я.

Температура в градусах С	$\Sigma \nu C$
404	3,975
504	3,977
567	3,963
617	3,958
667	3,975
717	3,971
804	3,972
904	3,983

Из таблицы видно, что согласие числовых значений константы $\Sigma \nu C$ — хорошее; это обстоятельство наталкивает на предположение, что причина плохого согласия уравнения 14-го с опытом лежит в недостаточной точности величин химических констант, вычисленных Nernst'ом. Если теперь в уравнении 14-м сумму

химических констант принять равной 3.972, т. е. среднему арифметическому из вычисленных значений, собранных в таблице 10-й, то уравнение примет вид

$$\log K_p = -\frac{38355}{4,571 T} + 1,75 \log T - \frac{0,0026 T}{4,571} + 3,972 \quad (15)$$

Это уравнение будет хорошо обобщать полученные мною данные, и им тоже можно будет пользоваться для вычисления положения равновесия.

Сравнение опытных данных.

Для более наглядного сравнения полученных мною опытных данных с таковыми, полученными другими исследователями, я нанес на диаграмму 1-ую средние составы газовой фазы при давлении, равном одной атмосфере, вычисленных из моих средних опытных данных и собранные в правой части таблицы 9-ой. Плавная кривая, проведенная через полученные точки, очевидно соответствует любому из приведенных выше уравнений изохоры (10, 11а, 15) так как каждое из них хорошо согласуется с моими опытными данными. Рассматривая эту диаграмму, мы видим, что при температурах до 800 кривая Boudouard'a (1) лежит несколько выше моей кривой (IV), при более-же высоких температурах обе кривые почти совпадают. Далее из диаграммы видно, что точки, выражающие составы газовой фазы, найденные Mauger'ом и Jakoby для низких температур, лежат далеко от моей кривой, при более-же высоких температурах они располагаются вблизи ее. Как уже упоминалось выше при обзоре литературы, Mauger и Jakoby, основываясь на том, что полученные ими опытные данные не обобщались одним уравнением изохоры, сделали вывод, что лишь при низких температурах равновесие отвечает формуле $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$, при более-же высоких температурах (выше 672°) равновесие усложняется вследствие появления еще какого-то нового соединения (напр. C_3O_2).

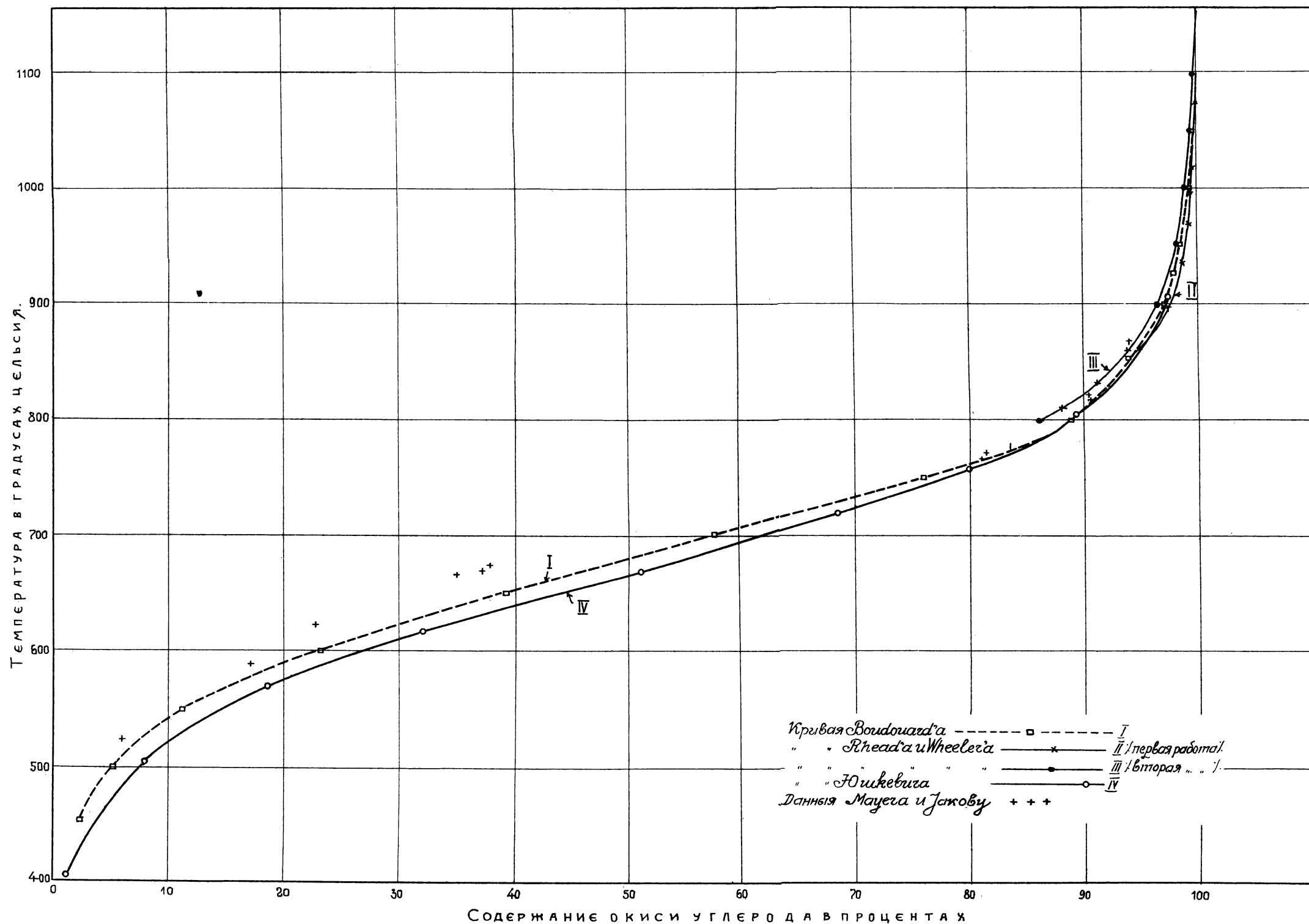
Из моей настоящей работы видно, что опытные данные Mauger'a и Jakoby для низких температур—неправильны, а по-сему и выведенное на основание их заключение—ошибочно. В самом деле, как мы уже видели выше, значения интегральных констант, соответствующие уравнениям изохоры (10, 11, 15), согласуются хорошо (табл. 7, 8, 10), т. е. полученные мною опытные данные хорошо обобщаются любым уравнением изохоры; далее анализы показывают, что во всех случаях газовая фаза состоит лишь из CO и CO_2 ; наконец, числовые значения констант равновесий для каждой температуры при трех различных давлениях согласуются хорошо (табл. 4, 5). Таким образом при всех температурах от 404° до 904° равновесие отвечает фор. $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$.

Что касается сравнения моих данных с таковыми Rhead'a и Wheeler'a, то оно может быть проведено всего лишь на 50° — 100° так как эти исследователи изучали равновесие лишь при высоких температурах в первой работе при 850° и выше, во второй работе при 800° и выше, в моей-же работе наивысшая температура — 904° .

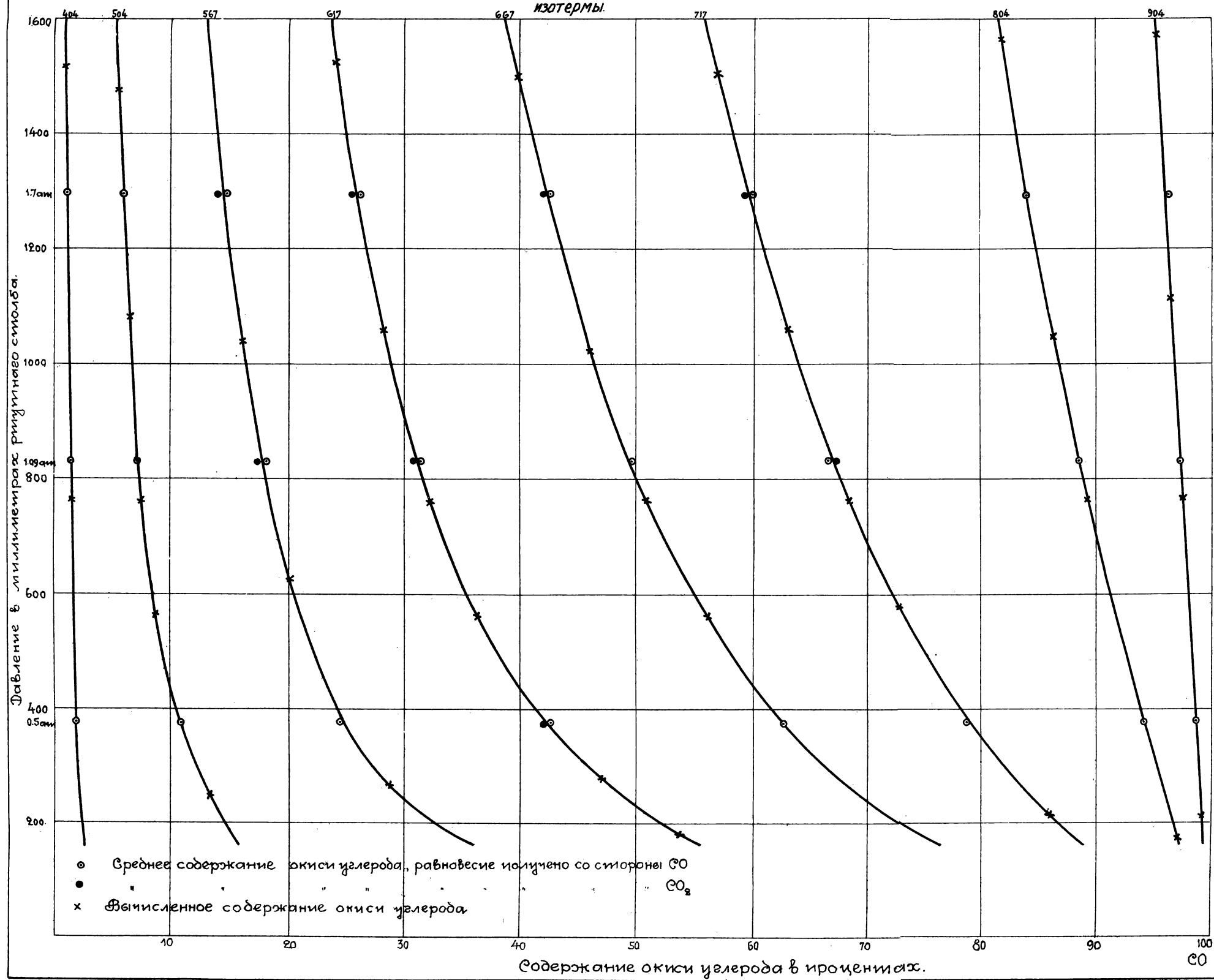
Полученные Rhead'ом и Wheeler'ом в первой работе составы газовой фазы лежат на моей кривой, как это видно из диаграммы 1-ой, во второй-же своей работе Rhead и Wheeler нашли содержание окиси углерода в газовой фазе более низкое. Эта разница при 800° составляет около 2%, при 900° около 0,5%, что отвечает температурной разнице около 10° . Разница эта получается, вероятно, от того, что действительные температуры, при которых Rhead и Wheeler изучают равновесие, несколько ниже даваемых ими. Насколько можно судить из рисунка аппарата, электрическая печь у них сравнительно короткая, и кварцевая трубка с древесным углем помещена непосредственно в печь без выравнивательной металлической трубки, вследствие чего термоэлемент, спай которого нонешен в середине печи, показывает максимальную температуру, в то время, как вправо и влево от середины печи температура постепенно падает, и таким образом средняя температура кварцевой трубки несколько ниже показываемой термоэлементом.

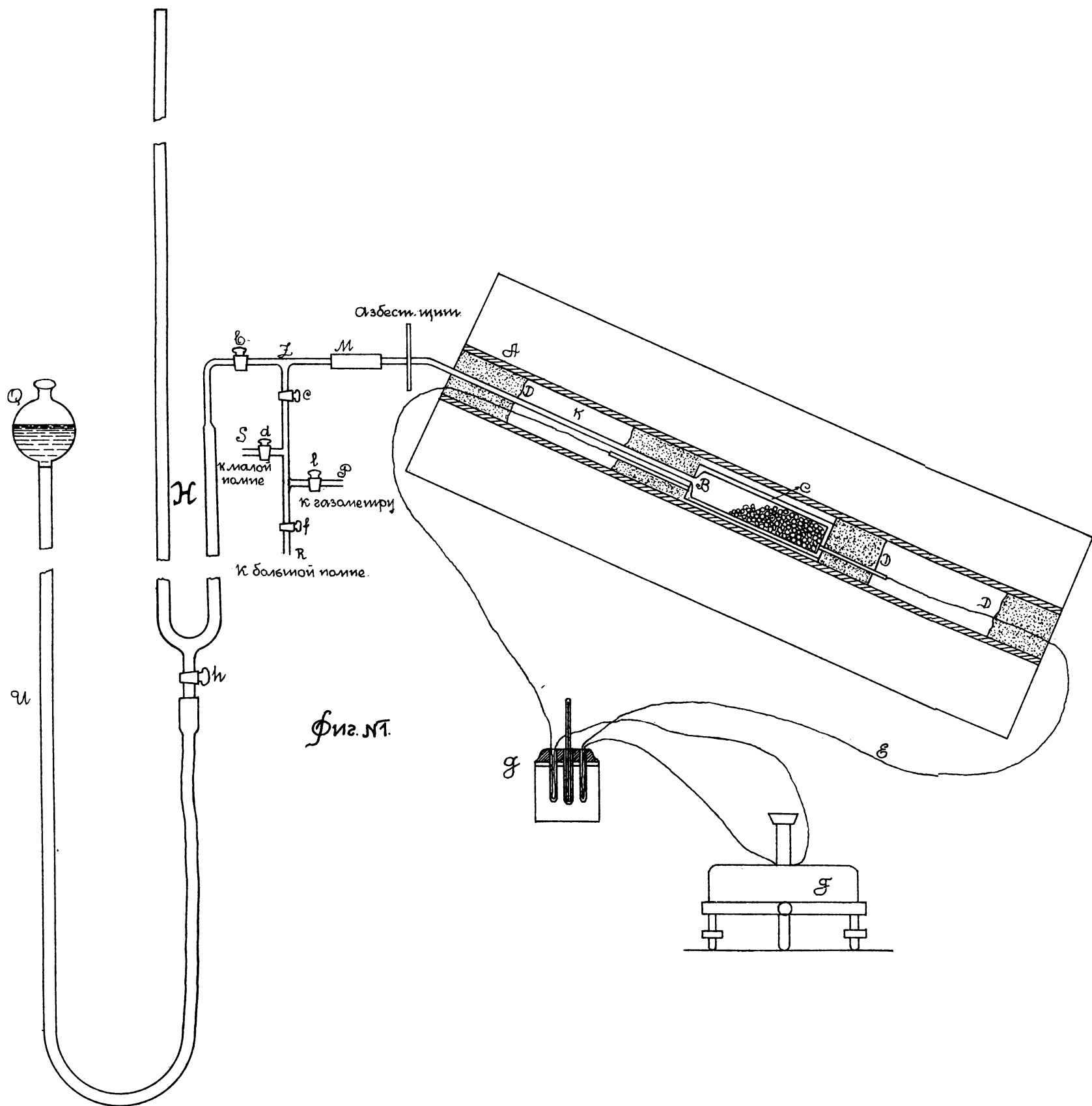
Работа эта выполнена в физико-химической лаборатории высшей технической школы в Бреславле. Заведывающему лабораторией проф. R. Schepck'у, любезно предоставившему мне приборы и средства лаборатории и помогавшему мне ценными советами и указаниями, приношу сердечную благодарность.

ДИАГРАММА 1^я
ИЗОХОРА.

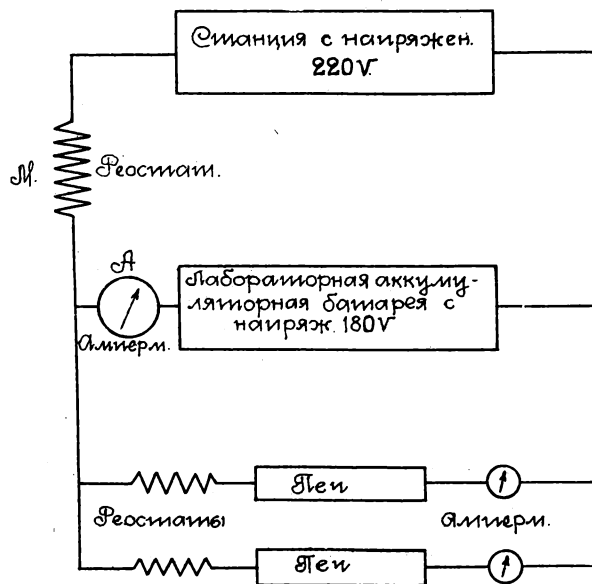


ИЗОТЕРМЫ.





Фиг. 2.



От малой помпы М.

Анализ. газ.

Фиг. N3

Раствор кон.

